

6
⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3716543 A1

⑯ Aktenzeichen: P 37 16 543.7
⑯ Anmeldetag: 16. 5. 87
⑯ Offenlegungstag: 24. 11. 88

⑯ Int. Cl. 4:
C 11 D 3/37

// (C11D 3/37, 1:12,
1:72, 1:722, 3:06, 3:12,
3:10, 3:20, 3:33, 3:36)
(C08F 220/04, 222:16,
222:02)

DE 3716543 A1

⑯ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:
Trieselt, Wolfgang, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Baur, Richard, Dr.; Winkler, Ekhard, Dr.; Diessel,
Paul, 6704 Mutterstadt, DE; Seelmann-Eggebert,
Hans-Peter, Dr., 6905 Schriesheim, DE; Hartmann,
Heinrich, Dr.; Boeckh, Dieter, Dr., 6703
Limburgerhof, DE

⑯ Verwendung von wasserlöslichen Copolymerisaten, die Monomere mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen einpolymerisiert enthalten, in Wasch- und Reinigungsmitteln

Verwendung von wasserlöslichen Copolymerisaten, die
a) 99,5 bis 15 Mol.-% wenigstens einer monoethylenisch
ungesättigten C₃- bis C₆-Monocarbonsäure,
b) 0,5 bis 20 Mol.-% wenigstens eines mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen aufweisenden Comonomers, das mindestens eine -CO-OX- Gruppe hat, in der X ein Wasserstoff-, ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetalläquivalent oder eine Ammoniumgruppe bedeutet,
c) 0 bis 84,5 Mol.-% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₆-Dicarbonsäure,
d) 0 bis 20 Mol.-% eines oder mehrerer Hydroxyalkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren und
e) 0 bis 30 Mol.-% andere, mit a) bis d) copolymerisierbare, wasserlösliche, monoethylenisch ungesättigte Monomere mit der Maßgabe einpolymerisiert enthalten, daß die Summe der Angaben in Mol.-% a) bis e) immer 100 beträgt und die einen K-Wert nach Fikentscher von 8 bis 120 haben, als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Wasch- und Reinigungsmittel, die die genannten Copolymerisate enthalten.

DE 3716543 A1

Patentansprüche

1. Verwendung von wasserlöslichen Copolymerisaten, die

- 5 a) 99,5 bis 15 Mol.-% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Monocarbonsäure,
b) 0,5 bis 20 Mol.-% wenigstens eines mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppel-
bindungen aufweisenden Comonomers, das mindestens eine —CO—OX-Gruppe hat, in der X ein
Wasserstoff-, ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetalläquivalent oder eine Ammoniumgruppe bedeutet.
10 c) 0 bis 84,5 Mol.-% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₆-Dicarbonsäure,
d) 0 bis 20 Mol.-% eines oder mehrerer Hydroxylalkylester mit 2 bis 6 C-Atomen in der Hydroxylalkyl-
gruppe von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren und
e) 0 bis 30 Mol.-% andere, mit a), b), c) und d) copolymerisierbare, wasserlösliche, monoethylenisch
ungesättigte Monomere

15 mit der Maßgabe einpolymerisiert enthalten, daß die Summe der Angaben in Mol.-% a) bis e) immer 100
beträgt und die einen K-Wert von 8 bis 120 (bestimmt am Na-Salz der Copolymerisate nach H. Fikentscher
in wäßriger Lösung bei 25°C, einen pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration des Na-Salzes von
1 Gew.-%) haben, als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

2. Wasch- und Reinigungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Copolymerisaten, die

- 20 a) 99,5 bis 15 Mol.-% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Monocarbonsäure,
b) 0,5 bis 20 Mol.-% wenigstens eines mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppel-
bindungen aufweisenden Comonomers, das mindestens eine —CO—OX-Gruppe hat, in der X ein
Wasserstoff-, Alkalimetall- oder Erdalkalimetalläquivalent oder eine Ammoniumgruppe bedeutet,
25 c) 0 bis 84,5 Mol.-% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₆-Dicarbonsäure,
d) 0 bis 20 Mol.-% eines oder mehrerer Hydroxylalkylester mit 2 bis 6 C-Atomen in der Hydroxylalkyl-
gruppe von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren und
e) 0 bis 30 Mol.-% andere, mit a), b), c) und d) copolymerisierbare, wasserlösliche, monoethylenisch
ungesättigte Monomere

30 mit der Maßgabe einpolymerisiert enthalten, daß die Summe der Angaben in Mol.-% a) bis e) immer 100
beträgt und die einen K-Wert von 8 bis 120 (bestimmt am Na-Salz der Copolymerisate nach H. Fikentscher
in wäßriger Lösung bei 25°C, einen pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration des Na-Salzes von 1
Gew.-%) haben.

35 3. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an wasserlöslichen
Copolymerisaten, die

- 40 a) 99,5 bis 80 Mol.-% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Monocarbonsäure
und
b) 0,5 bis 20 Mol.-% wenigstens eines Comonomers einpolymerisiert enthalten, das erhältlich ist durch
Umsetzung von
45 b1) Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid oder deren Gemischen mit
b2) mehrwertigen, 2 bis 6 C-Atomen aufweisenden Alkoholen, wasserlöslichen oder wasserunlösli-
chen Polyalkylenglykolen eines Molekulargewichts bis etwa 400, wasserlöslichen Polyalkylengly-
kolen eines Molekulargewichts über etwa 400 bis 10 000, Polyglycerinen eines Molekulargewichts
bis 2000, Polyaminen, Polyalkylenpolyaminen, Polyethyleniminen, Aminoalkoholen, Hydroxyami-
no- oder Diaminocarbonsäuren, Copolymerisaten aus Alkylenoxid und Kohlendioxid, Polyvinylal-
kohol eines Molekulargewichts bis 10 000, Allylalkohol, Allylamin, Hydroxylalkylestern mit 2 bis 6
50 C-Atomen in der Hydroxylalkylgruppe von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäu-
ren oder von gesättigten C₃- bis C₆-Hydroxycarbonsäuren oder deren Mischungen,

55 wobei die Copolymerisate einen K-Wert von 8 bis 120 aufweisen.

4. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an wasserlöslichen
Copolymerisaten, die

- 55 a) 99 bis 15 Mol.-% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C₃-bis C₆-Monocarbonsäure,
b) 0,5 bis 15 Mol.-% wenigstens eines mindestens zwei ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte
Doppelbindungen aufweisenden Comonomers, das mindestens eine —CO—OX-Gruppe hat, in der X
ein Wasserstoff-, Alkalimetall- oder Erdalkalimetalläquivalent oder eine Ammoniumgruppe bedeutet,
60 und
c) 0,5 bis 84,5 Mol.-% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₆-Dicarbonsäure

65 mit der Maßgabe einpolymerisiert enthalten, daß die Summe der Angaben in Mol.-% a) bis c) immer 100
beträgt und die einen K-Wert von 12 bis 100 (bestimmt am Na-Salz der Copolymerisate nach H. Fikentscher
in wäßriger Lösung bei 25°C, einen pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration des Na-Salzes von 1
Gew.-%) haben.

65 5. Wasch- und Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 2 bis 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
Copolymerisaten, die als Monomer b) mindestens eine Verbindung der Formel



oder



in denen

$\text{X} = \text{H}-$, Alkalimetalläquivalent oder eine Ammoniumgruppe.

$n = 1$ bis 120 und

$m = 0$ bis 4

bedeuten, einpolymerisiert enthalten.

Beschreibung

In Wasch- und Reinigungsmitteln benötigt man bekanntlich als Inhaltsstoffe neben oberflächenaktiven Stoffen sogenannte Gerüststoffe (Builder). Den Buildern kommen in Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen vielfältige Aufgaben zu, z. B. sollen sie die Tenside bei der Schmutzablösung unterstützen, die Härtebildner des Wassers unschädlich machen, sei es durch Sequestrierung der Erdalkalimetallionen oder durch Dispergierung der aus dem Wasser ausgefallenen Härtebildner, die Dispergierung und Stabilisierung des kolloidal in der Waschflotte verteilten Schmutzes fördern und zur Konstanthaltung des optimalen pH-Wertes beim Waschen als Puffer wirken. Bei festen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen sollen die Builder einen positiven Beitrag zu einer guten Pulverstruktur bzw. Rieselfähigkeit leisten. Builder auf Phosphatbasis erfüllen in hohem Maße die oben beschriebenen Aufgaben, die an einen Builder gestellt werden. So war lange Zeit Pentanatriumtriphosphat unumstritten der wichtigste Gerüststoff (Builder) in Wasch- und Reinigungsmitteln. Die in Waschmitteln enthaltenen Phosphate gelangen aber praktisch unverändert in das Abwasser. Da die Phosphate ein guter Nährstoff für Wasserpflanzen und Algen sind, sind sie für die Eutrophierung von Seen und langsam fließenden Gewässern verantwortlich. In Kläranlagen, die keine sogenannte dritte Reinigungsstufe haben, in der eine spezielle Ausfällung der Phosphate stattfindet, werden diese nicht genügend entfernt. Man hat daher schon frühzeitig nach Stoffen gesucht, die Phosphate in Waschmitteln als Gerüststoff ersetzen können.

So haben inzwischen in phosphatfreien oder phosphatarmen Waschmitteln wasserlösliche Ionenaustauscher auf Basis von Zeolithen Eingang gefunden. Die Zeolithe können jedoch aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften die Phosphate nicht allein als Builder ersetzen. Die Zeolithe werden in ihrer Wirkung unterstützt von anderen Waschmittelzusätzen, bei denen es sich um carboxylgruppenhaltige Verbindungen handelt, wie Zitronensäure, Weinsäure, Nitrilotriessigsäure und vor allem polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen bzw. um deren Salze. Unter den zuletzt genannten Verbindungen kommt den Homopolymerisaten der Acrylsäure sowie den Copolymerisaten aus Acrylsäure und Maleinsäure als Waschmittelzusatz eine besondere Bedeutung zu, vgl. US-PS 33 08 067 und EP-PS 25 551.

Die genannten Polymerisate sind ökologisch unbedenklich, weil sie in den Kläranlagen am Belebtschlamm adsorbiert und zusammen damit aus dem Wasserkreislauf entfernt werden. Diese Polymerisate sind jedoch im Sinne der heute an die Abwasserinhaltsstoffe gestellten Anforderungen nicht genügend biologisch abbaubar.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Additive für Wasch- und Reinigungsmittel auf Basis von Polymerisaten zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den bisher dafür verwendeten Polymerisaten eine weitaus bessere biologische Abbaubarkeit besitzen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von wasserlöslichen Copolymerisaten, die

- a) 99,5 bis 15 Mol.-% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Monocarbonsäure,
- b) 0,5 bis 20 Mol.-% wenigstens eines mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen aufweisenden Comonomers, das mindestens eine -CO-OX-Gruppe hat, in der X ein Wasserstoff-, Alkalimetall- oder Erdalkalimetalläquivalent oder eine Ammoniumgruppe bedeutet,
- c) 0 bis 84,5 Mol.-% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₆-Dicarbonsäure,
- d) 0 bis 20 Mol.-% eines oder mehrerer Hydroxyalkylester mit 2 bis 6 C-Atomen in der Hydroxyalkylgruppe von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren und
- e) 0 bis 30 Mol.-% andere, mit a), b), c) und d) copolymerisierbare, wasserlösliche, monoethylenisch ungesättigte Monomere

mit der Maßgabe einpolymerisiert enthalten, daß die Summe der Angaben in Mol.-% a) bis e) immer 100 beträgt und die einen K-Wert von 8 bis 120 (bestimmt am Na-Salz der Copolymerisate nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei 25°C, einem pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration des Na-Salzes von 1 Gew.-%) haben, als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

Die oben beschriebenen Copolymerisate wirken in Wasch- und Reinigungsmitteln als Builder und tragen somit zu einer Waschaktivierung von Tensiden der Wasch- und Reinigungsmittel, der Reduktion der Inkrustierung auf dem gewaschenen Textilgut und zu einer Schmutzdispersierung in der Waschflotte bei. Diese Copolymerisate sind gegenüber den bisher in Waschmitteln verwendeten Polymerisaten jedoch überraschenderweise biologisch abbaubar.

Die wasserlöslichen Copolymerisate werden hergestellt durch Copolymerisieren von Monomermischungen

aus

- 5 a) 99,5 bis 15 Mol.-% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Monocarbonsäure,
 b) 0,5 bis 20 Mol.-% wenigstens eines mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen aufweisenden Comonomers, das mindestens eine —CO—OX-Gruppe hat, in der X ein Wasserstoff-, ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetalläquivalent oder eine Ammoniumgruppe bedeutet,
 c) 0 bis 84,5 Mol.-% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₆-Dicarbonsäure,
 d) 0 bis 20 Mol.-% eines oder mehrerer Hydroxyalkylester mit 2 bis 6 C-Atomen in der Hydroxyalkylgruppe von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren und
 10 e) 0 bis 30 Mol.-% anderen, mit a) bis d) copolymerisierbaren, wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

Die Summe der Angaben in Mol.-% a) bis e) beträgt dabei immer 100.

15 Als Komponente a) der wasserlöslichen Copolymerisate kommen monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₆-Monocarbonsäuren in Betracht. Geeignete Carbonsäuren dieser Art sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Vinylsäure, Allylessigsäure und Crotonsäure. Vorzugsweise verwendet man als Monomer der Komponente a) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Die Monomeren der Komponente a) sind zu 99,5 bis 15 Mol.-% am Aufbau der Copolymerisate beteiligt.

20 Wesentlicher Bestandteil der Copolymerisate sind die Monomeren der Komponente b). Hierbei handelt es sich um Comonomere, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen und mindestens eine —CO—OH-Gruppe und/oder deren Salz mit einer Alkalimetall-, Ammonium- oder Erdalkalimetallbase aufweisen. Diese Comonomeren bewirken im allgemeinen eine Erhöhung des Molekulargewichts der Copolymerisate und sind zu 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12 Mol.-% am Aufbau der Copolymerisate beteiligt.

Die Comonomeren b) sind erhältlich durch Umsetzung von

- 25 b1) Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid oder deren Gemischen mit b2) mehrwertigen, 2 bis 6 C-Atomen aufweisenden Alkoholen, wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Polyalkylenglykolen eines Molekulargewichts bis etwa 400, wasserlöslichen Polyalkylenglykolen eines Molekulargewichts über etwa 400 bis 10 000, Polyglycerinen eines Molekulargewichts bis 2000, Polyaminen, Polyalkylenpolyaminen, Polyethyleniminen, Aminoalkoholen, Hydroxyamino- oder -diaminocarbonsäuren, wie insbesondere Lysin und Serin, Copolymerisaten aus Alkylenoxid und Kohlendioxid, Polyvinylalkohol eines Molekulargewichts bis 10 000, Allylalkohol, Allylamin, Hydroxyalkylester mit 2 bis 6 C-Atomen in der Hydroxyalkylgruppe von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren oder von gesättigten C₃- bis C₆-Hydroxycarbonsäuren oder deren Mischungen.

35 Mehrwertige, 2 bis 6 C-Atome aufweisende Alkohole sind beispielsweise Glykol, Glycerin, Pentaerythrit und Monosaccharide, wie Glucose, Mannose, Galactose, Uronsäuren, wie Galacturonsäure, und Zuckersäuren, wie Schleimsäure oder Galactonsäure.

40 Unter wasserlöslichen Polyalkylenglykolen sollen die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid, Propylenoxid, n-Butylenoxid und Isobutylenoxid oder deren Gemischen an mehrwertige, 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkohole verstanden werden, z. B. die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Glykol, Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Glycerin, Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Pentaerythrit, Sorbit, Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Monosaccharide, sowie die Anlagerungsprodukte von Mischungen der genannten Alkylenoxide an mehrwertige Alkohole. Bei diesen Anlagerungsprodukten kann es sich um Blockcopolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid, von Ethylenoxid und Butylenoxiden oder von Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxiden handeln. Außer den Blockcopolymerisaten kommen solche Anlagerungsprodukte in Betracht, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung einpolymerisiert enthalten. Das Molekulargewicht der Polyalkylenglykole beträgt zweckmäßigerweise bis zu 5000, vorzugsweise bis 2000. Von den wasserlöslichen Polyalkylenglykolen verwendet man vorzugsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und Polyethylenglykol eines Molekulargewichts von bis zu 1500.

50 Als Komponente b2) kommen außerdem Polyglycerine eines Molekulargewichts bis 2000 in Betracht. Vorzugsweise verwendet man von dieser Stoffklasse Diglycerin, Triglycerin und Tetraglycerin.

55 Geeignete Polyamine sind beispielsweise bevorzugt Diamine, wie Ethylendiamin, 1,3-Propylenediamin, 1,4-Butyldiamin und 1,6-Hexamethylendiamin und Melamin. Als Polyalkylenpolyamine kommen beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Pentaethylhexamin, N-(3-Aminopropyl)-1,3-propandiamin und 3-(2-Aminoethyl)-aminopropylamin in Betracht. Besonders geeignete Polyethylenimine haben ein Molekulargewicht bis 5000.

60 Als Komponente b2) kommen außerdem Aminoalkohole, wie Ethanolamin, 2-Aminopropanol-1, Neopentanolamin und 1-Methylamino-2-propanol, in Betracht.

65 Als Komponente b2) eignen sich außerdem Copolymerisate aus Ethylenoxid und Kohlendioxid, die durch Copolymerisieren von Ethylenoxid und Kohlendioxid erhältlich sind. Außerdem kommen Polyvinylalkohole eines Molekulargewichts bis 10 000, vorzugsweise Polyvinylalkohole mit einem Molekulargewicht bis zu 2000 in Betracht. Die Polyvinylalkohole, die durch Hydrolyse aus Polyvinylacetat hergestellt werden, können ganz oder teilweise hydrolysiert sein. Weitere geeignete Verbindungen der Komponente b2) sind Lysin, Serin, Allylalkohol, Allylamin und Hydroxyalkylester mit 2 bis 6 C-Atomen in der Hydroxyalkylgruppe von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Mono- und Dicarbonsäuren.

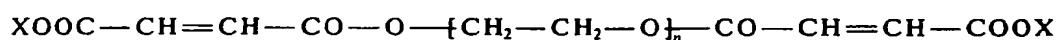
Die Hydroxyalkylestergruppen der zuletzt genannten Monomeren leiten sich von mehrwertigen Alkoholen ab, z. B. Glykol, Glycerin, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Butandiol-2,3, Gemische

der Butandiole oder Propandiole, Hexandiol-1,6 und Neopentylglykol. Die mehrwertigen Alkohole werden mit monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren verestert. Hierbei handelt es sich um diejenigen Carbonsäuren, die oben unter a) und c) genannt sind. Als Komponente b2) eignen sich somit beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxy-n-propylmethacrylat, Hydroxy-n-propylacrylat, Hydroxyisopropylacrylat, Hydroxyisopropylmethacrylat, Hydroxy-n-butylacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxy-n-butylmethacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Hydroxyethylmonomaleinat, Hydroxyethylmaleinat, Hydroxypropylmonomaleinat, Hydroxypropylmaleinat, Hydroxy-n-butylmonomaleinat, Hydroxy-n-butylmaleinat und Hydroxyethylmonoitaconat. Von den Hydroxalkylestern der monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren kommen sowohl die Mono- und die Diester der Dicarbonsäuren mit den oben genannten mehrwertigen Alkoholen in Betracht.

Außerdem eignen sich Hydroxalkylester von gesättigten C₃- bis C₆-Hydroxycarbonsäuren, wie Hydroxyessigsäureglykolmonoester, Milchsäureglykolmonoester und Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester.

Vorzugsweise werden Comonomere b) aus Maleinsäureanhydrid und Ethylenglykol, Polyethylenglykol eines Molekulargewichts bis 2000, Glycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, sowie Polyglycerinen eines Molekulargewichts bis 2000, Pentaerythrit, Monosacchariden, Neopentylglykol, α , ω -Diaminen mit 2 bis 6 C-Atomen, α , ω -Diolen mit 3 bis 6 C-Atomen, und Hydroxypivalinsäureneopentylglykolmonoester eingesetzt.

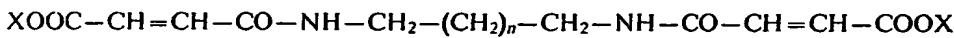
Comonomere b), die sich von Ethylenglykol und α , ω -Diolen ableiten, können z. B. mit Hilfe folgender Formel dargestellt werden:



in der

X = H, Alkalimetall oder eine Ammoniumgruppe und
n = 1 bis 50 bedeutet.

Comonomere b), die durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure mit α , ω -Diaminen entstehen, können z. B. mit Hilfe folgender Formel



in der

X = H, Alkalimetall oder eine Ammoniumgruppe und
n = 0 bis 4 bedeutet, charakterisiert werden.

Als Monomer der Komponente c) werden monoethylenisch ungesättigte C₄- bis C₆-Dicarbonsäuren eingesetzt. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure und Methylenmalonsäure. Vorzugsweise kommen Maleinsäure oder Itaconsäure als Monomer c) zur Anwendung. Die Monomeren c) sind zu 0 bis 84,5, vorzugsweise 5 bis 60 Mol.-% am Aufbau der Copolymerisate beteiligt.

Die Copolymerisate können gegebenenfalls Hydroxalkylester mit 2 bis 6 C-Atomen in der Hydroxalkylgruppe von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren als Komponente d) einpolymerisiert enthalten. Die Hydroxalkylestergruppen dieser Gruppe von Monomeren leiten sich von mehrwertigen Alkoholen ab, z. B. Glykol, Glycerin, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Butandiol-1,3, Butandiol-2,3, Gemische der Butandiole oder Propandiole, Hexandiol-1,6 und Neopentylglykol. Die mehrwertigen Alkohole werden mit monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren verestert. Hierbei handelt es sich um diejenigen Carbonsäuren, die oben unter a) und c) genannt sind. Als Komponente d) eignen sich somit beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxy-n-propylmethacrylat, Hydroxy-n-propylacrylat, Hydroxyisopropylacrylat, Hydroxyisopropylmethacrylat, Hydroxy-n-butylacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxy-n-butylmethacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Hydroxyethylmonomaleinat, Hydroxyethylmaleinat, Hydroxypropylmonomaleinat, Hydroxypropylmaleinat, Hydroxy-n-butylmonomaleinat, Hydroxy-n-butylmaleinat und Hydroxyethylmonoitaconat. Von den Hydroxalkylestern der monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren kommen sowohl die Mono- als auch die Diester der Dicarbonsäuren mit den oben genannten mehrwertigen Alkoholen in Betracht.

Vorzugsweise verwendet man als Komponente d) Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Butan-1,4-diolmonoacrylat und die technischen Gemische von Hydroxypropylacrylaten. Hierbei sind von besonderer technischer Bedeutung die Isomerengemische aus 2-Hydroxy-1-propylacrylat und 1-Hydroxy-2-propylacrylat. Diese Hydroxalkylacrylate werden durch Umsetzung von Acrylsäure mit Propylenoxid hergestellt. Die Monomeren der Gruppe d) sind zu 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 15 Mol.-% in polymerisierter Form im Copolymerisat enthalten.

Die Copolymerisate können gegebenenfalls als Komponente e) andere, mit a), b), c) und d) copolymerisierbare, wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere enthalten. Geeignete Monomere dieser Art sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylimidazol, N-Vinylimidazolidin, 1-Vinyl-2-methyl-2-imidazolin, Vinylacetat sowie Mischungen der genannten Monomeren.

Diejenigen Monomere dieser Gruppe, die Säuregruppen enthalten, können bei der Copolymerisation in Form der freien Säuren oder auch in partiell oder vollständig mit Alkalimetallbasen oder Ammoniumbasen neutralisierter Form eingesetzt werden. Die basischen Acrylate, wie Diethylaminoethylacrylat, werden mit Säuren neutralisiert bzw. quaternisiert und dann der Copolymerisation unterworfen. Die Monomeren e) sind zu 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 20 Mol-% am Aufbau der Copolymerisate beteiligt. Sie dienen lediglich zur Modifizierung der Copolymerisate.

Die Summe der Angaben in Mol-% der Komponenten a) bis e) beträgt immer 100. Die Copolymerisation wird in wäßrigem Medium, vorzugsweise in rein wäßrigem Medium, durchgeführt. Sie kann nach verschiedenen Verfahrensvarianten erfolgen, z. B. kann man die Monomeren a) bis e) in Form wäßriger Lösungen diskontinuierlich in einer Batch-Fahrweise polymerisieren. Außerdem ist es möglich, zunächst einen Teil der Monomeren und einen Teil des Initiators im Polymerisationsreaktor vorzulegen, unter Inertgasatmosphäre auf die Polymerisationstemperatur zu erwärmen und dann die übrigen Monomeren und den Initiator nach Fortschritt der Polymerisation dem Reaktor zuzugeben. Die Polymerisationstemperaturen liegen im Bereich von 20 bis 200°C. Bei Temperaturen oberhalb von 100°C arbeitet man in Druckapparaturen. Vorzugsweise beträgt die Polymerisationstemperatur 50 bis 150°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Herstellverfahrens wird zunächst das Comonomer b) hergestellt, indem man

b1) Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid oder deren Gemische in einem Reaktor vorlegt und darin mit
 20 b2) mehrwertigen, 2 bis 6 C-Atome aufweisenden Alkoholen, wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Polyalkylenglykolen eines Molekulargewichts bis etwa 400, wasserlöslichen Polyalkylenglykolen eines Molekulargewichts über etwa 400 bis 10 000, Polyglycerinen eines Molekulargewichts bis 2000, Diaminen, Polyalkylenpolyaminen, Polyethyleniminen, Aminoalkoholen, Lysin, Serin, Copolymerisaten aus Alkylen- und Kohlendioxid, Polyvinylalkohol eines Molekulargewichts bis 10 000, Allylalkohol, Allylamin, Hydroxalkylestern mit 2 bis 6 C-Atomen in der Hydroxalkylgruppe von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren oder von gesättigten C₃- bis C₆-Hydroxycarbonsäuren oder deren Mischungen

bei Temperaturen von 50 bis 200°C umsetzt. Diese Umsetzung wird vorzugsweise in Abwesenheit von Wasser vorgenommen, geringe Mengen an Wasser stören dabei jedoch dann nicht, wenn die Komponente b1) in entsprechendem Überschuß eingesetzt wird. Anstelle von den unter b1) genannten Verbindungen kann man jedoch auch die sich davon ableitenden Mono- oder Diester mit C₁- bis C₄-Alkoholen einsetzen. In diesen Fällen wird eine Umesterung durchgeführt und vorzugsweise der dabei entstehende C₁- bis C₄-Alkohol aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Bei Einsatz von Aminogruppen enthaltenden Verbindungen, die unter b2) genannt sind, entstehen bei der Umsetzung mit den Mono- oder Diestern der Säureanhydride gemäß b1) die entsprechenden Amide. Falls bei der Herstellung der Comonomeren b) Ester der Komponente b1) eingesetzt werden, so sind dies vorzugsweise Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonomethylester, Itaconsäuredimethylester, Maleinsäuremonoisopropylester und Maleinsäurediisopropylester. Gegebenenfalls können übliche Veresterungskatalysatoren mitverwendet werden.

Pro Mol der Verbindungen b2) setzt man mindestens 0,5 Mol einer Verbindung der Komponente b1) ein. Die Temperatur bei der Umsetzung beträgt vorzugsweise 50 bis 150°C. Die Reaktion wird soweit geführt, daß praktisch ein quantitativer Umsatz der Komponente b2) gegeben ist. Die üblicherweise in einem Überschuß verwendete Komponente b1) kann nach Beendigung der Comonomerherstellung im Reaktionsgemisch verbleiben. Das Comonomer kann in diesem Fall in einer monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Monocarbonsäure gemäß a) gelöst werden und dann zusammen mit dem nicht umgesetzten Teil der Komponente b1) und den übrigen Monomeren der Copolymerisation unterworfen werden. Da die Copolymerisation in wäßrigem Medium erfolgt, wird das überschüssige, im Comonomer noch enthaltene Dicarbonsäureanhydrid gemäß b1) zu der entsprechenden Dicarbonsäure hydrolysiert. Diese Dicarbonsäure ist dann als das Comonomer c) aufzufassen.

Das zunächst hergestellte Comonomer b), das noch überschüssiges Dicarbonsäureanhydrid enthält, kann jedoch auch im Reaktionsgemisch, in dem es hergestellt wurde, verbleiben und darin zunächst durch Zugabe von Wasser bzw. verdünnter wäßriger Natronlauge gelöst werden. Hierbei wird das noch vorhandene Dicarbonsäureanhydrid hydrolysiert. Diese Monomerenmischung wird anschließend durch Zugabe der übrigen Comonomeren copolymerisiert. Die Copolymerisation der Monomeren a) bis e) wird bei einem pH-Wert der wäßrigen Lösung von 2 bis 9, vorzugsweise von 3 bis 7 durchgeführt. Die Monomeren a), b) und c), die jeweils Carbonsäuregruppen enthalten, können in Form der freien Carbonsäuren oder in neutralisierter, vorzugsweise in partiell neutralisierter Form copolymerisiert werden, wobei der Neutralisationsgrad 0 bis 100, vorzugsweise 40 bis 90 Mol-% beträgt. Die Neutralisation erfolgt vorzugsweise mit Alkalimetall- oder Ammoniumbasen. Hierunter sind beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche oder Ammoniumbasen wie Ammoniak, C₁- bis C₁₈-Alkylamine, Dialkylamine, wie Dimethylamin, Di-n-butylamin, Dihexylamin, tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Triethanolamin sowie quaternisierte Stickstoffbasen, z. B. Tetramethylammoniumhydroxid, Trimethyltaurylammoniumhydroxid und Trimethylbenzylammoniumhydroxid zu verstehen. Vorzugsweise verwendet man zum Neutralisieren Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak. Die Neutralisation kann jedoch auch mit Erdalkalimetallbasen, z. B. Ca-Hydroxid oder MgCO₃, vorgenommen werden.

Als Polymerisationsinitiatoren werden vorzugsweise wasserlösliche Radikalbildende Verbindungen eingesetzt, z. B. Wasserstoffperoxid, Peroxidisulfate, und Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Peroxidisulfaten. Geeignete Peroxidisulfate sind beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxidisulfat. Bei Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Peroxidisulfat kann jedes beliebige Verhältnis eingestellt werden, vorzugsweise verwendet man Wasserstoffperoxid und Peroxidisulfat im Gewichtsverhältnis 3 : 1 bis 1 : 3.

Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxidisulfat werden vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 angewendet. Die oben genannten wasserlöslichen Polymerisationsinitiatoren können gegebenenfalls auch in Kombination mit Reduktionsmitteln, z. B. Eisen-II-sulfat, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Triethanolamin und Ascorbinsäure in Form der sogenannten Redox-Initiatoren verwendet werden. Geeignete wasserlösliche organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid und Cumolhydroperoxid. Auch die wasserlöslichen organischen Peroxide können mit den oben genannten Reduktionsmitteln eingesetzt werden. Weitere wasserlösliche Polymerisationsinitiatoren sind Azostarter, z. B. 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure). Man kann die Polymerisation auch mit wasserunlöslichen Initiatoren, wie Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Dilaurylperoxid oder Azodiisobutyronitril, starten.

Die Initiatoren werden in Mengen von 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, angewendet. Die Polymerisationsinitiatoren können entweder zusammen mit den Monomeren oder getrennt davon in Form von wäßrigen Lösungen kontinuierlich oder absatzweise der zu polymerisierenden Mischung zugegeben werden.

Die Copolymerisation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von Reglern durchgeführt werden. Hierfür verwendet man vorzugsweise wasserlösliche Verbindungen, die entweder in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar sind oder sich zu mehr als 5 Gew.-% darin bei einer Temperatur von 20°C lösen. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Aldehyde mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Hydroxylammoniumsalze, insbesondere Hydroxylammoniumsulfat, SH-Gruppen enthaltende Verbindungen mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, wie Thioglykolsäure, Mercaptoalkohole, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanole und Mercaptohexanol, ein- und mehrwertige Alkohole mit bis zu 6 C-Atomen, wie Isopropanol, Glykol, Glycerin und Isobutanol. Vorzugsweise in Betracht kommende Regler sind wasserlösliche Mercaptane, Ammoniumformiat und Hydroxylammoniumsulfat. Die Regler werden in Mengen von 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Summe der bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, verwendet. Die besonders wirksamen Regler, die vorzugsweise in Betracht kommen, werden in Mengen bis höchstens 15 Gew.-% eingesetzt. Sofern in Gegenwart von Reglern gearbeitet wird, beträgt die minimale Einsatzmenge 0,2 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

Man polymerisiert vorzugsweise Monomerengemische aus

- a) 99 bis 15 Mol.-% Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Mischungen,
- b) 0,5 bis 15 Mol.-% eines Comonomers aus b1) Maleinsäureanhydrid und b2) Ethylenglykol, Polyethyenglykol eines Molekulargewichts bis 2000, Glycerin, Polyglycerinen eines Molekulargewichts bis 2000, Pentaerythrit, Monosacchariden, Neopentylglykol, α , ω -Diaminen mit 2 bis 6 C-Atomen, α , ω -Diolen mit 3 bis 6 C-Atomen, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester oder Mischungen aus diesen Verbindungen,
- c) 0 bis 84,5 Mol.-% Maleinsäure und/oder Itaconsäure und
- d) 0 bis 20 Mol.-% Hydroxypropylacrylaten, Hydroxypropylmethacrylaten, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxybutylacrylaten, Hydroxybutylmethacrylaten oder deren Mischungen.

Besonders bevorzugt ist die Herstellung von Copolymerisaten aus

- a) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
- b) einem der oben genannten Comonomeren der Formel (I) oder (II) und
- c) Maleinsäure.

Bei der Copolymerisation der Monomeren a) bis e) werden wäßrige Polymerisatlösungen erhalten, die einen Polymerisatgehalt bis zu 70 Gew.-% aufweisen. Es ist selbstverständlich auch möglich, stark verdünnte, z. B. 1%ige wäßrige Lösungen herzustellen, jedoch wird die Copolymerisation aus wirtschaftlichen Erwägungen so geführt, daß man mindestens 20 gew.-%ige wäßrige Copolymerisatlösungen herstellt. Die Lösungen können nach der Copolymerisation auf einen pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 7 eingestellt werden, sofern nicht die Polymerisation ohnehin in diesem Bereich durchgeführt wurde. Die Copolymerisate können durch Eindampfen der wäßrigen Lösungen gewonnen werden. Sie haben einen niedrigen Restmonomerengehalt und sind überraschenderweise biologisch abbaubar. Die biologische Abbaubarkeit der erfindungsgemäß Copolymerisate beträgt nach DIN 38 412, Teil 24, Statischer Test (L 25) bis zu 100%, und liegt in der Regel zwischen 20 und 95%.

Die Copolymerisate sind wasserlöslich. Falls sie sich in der freien Säureform nicht in Wasser lösen, so gelingt es, sie durch partielle oder vollständige Neutralisation mit NaOH, KOH, Ammoniak oder Aminen in eine wasserlösliche Form zu überführen. Copolymerisate, deren Alkali- oder Ammoniumsalze, von denen sich mindestens 20 g pro Liter Wasser bei einer Temperatur von 20°C lösen, werden im vorliegenden Zusammenhang als wasserlöslich bezeichnet.

Der K-Wert der Copolymerisate liegt in dem Bereich von 8 bis 120, vorzugsweise 12 bis 100. Die K-Werte der Copolymerisate werden jeweils am Natriumsalz in wäßriger Lösung bei 25°C, einem pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration des Natriumsalzes des Copolymerisats von 1 Gew.-% bestimmt. Sofern die Copolymerisate in Form anderer Salze oder freien Säuren vorliegen, müssen sie vor der Bestimmung des K-Wertes zunächst in die Natrium-Salze umgewandelt werden.

Die oben beschriebenen Copolymerisate werden erfindungsgemäß als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet. Sie können dabei pulverförmigen oder auch flüssigen Formulierungen zugesetzt werden. Die Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen basieren üblicherweise auf Tensiden und gegebenenfalls Builders.

Bei reinen Flüssigwaschmitteln wird meist auf den Einsatz von Buildern verzichtet. Als Tenside eignen sich beispielsweise anionische Tenside, wie C₈- bis C₁₂-Alkylbenzolsulfonate, C₁₂- bis C₁₆-Alkansulfonate, C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfate, C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfosuccinate und sulfatierte ethoxylierte C₁₂- bis C₁₆-Alkanole, ferner nicht-ionische Tenside, wie C₈- bis C₁₂-Alkylphenolethoxylate, C₁₂-C₂₀-Alkanolalkoxylate, sowie Blockcopolymerisate des Ethylenoxids und Propylenoxids. Die Endgruppen der Polyalkylenoxide können gegebenenfalls verschlossen sein. Hierunter soll verstanden werden, daß die freien OH-Gruppen der Polyalkylenoxide veretheriert, verestert, acetalisiert und/oder aminiert sein können. Eine weitere Modifizierungsmöglichkeit besteht darin, daß man die freien OH-Gruppen der Polyalkylenoxide mit Isocyanaten umsetzt.

Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch C₄- bis C₁₈-Alkylglucoside sowie die daraus durch Alkoxylierung erhältlichen alkoxilierten Produkte, insbesondere diejenigen, die durch Umsetzung von Alkylglucosiden mit Ethylenoxid herstellbar sind. Die in Waschmitteln einsetzbaren Tenside können auch zwitterionischen Charakter haben sowie Seifen darstellen. Die Tenside sind in allgemeinen in einer Menge von 2 bis 50, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-% am Aufbau der Wasch- und Reinigungsmittel beteiligt.

In den Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltene Builder sind beispielsweise Phosphate, z. B. ortho-Phosphat, Pyrophosphat und vor allem Pentanatriumtriphosphat, Zeolithe, Soda, Polycarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure, Zitronensäure, Weinsäure, die Salze der genannten Säuren sowie monomere, oligomere oder polymere Phosphonate. Die einzelnen Stoffe werden in unterschiedlichen Mengen zur Herstellung der Waschmittelformulierungen eingesetzt, z. B. Soda in Mengen bis zu 80%, Phosphate in Mengen bis zu 45% Zeolithe in Mengen bis zu 40%, Nitrilotriessigsäure und Phosphonate in Mengen bis zu 10% und Polycarbonsäuren in Mengen bis zu 20%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Stoffe sowie auf die gesamte Waschmittelformulierung. Wegen der starken Umweltbelastungen, die der Einsatz von Phosphaten mit sich bringt, wird der Gehalt an Phosphaten in Wasch- und Reinigungsmitteln in zunehmendem Maße erniedrigt, so daß Waschmittel heute bis höchstens 25% Phosphat enthalten oder gar phosphatfrei sind.

Die biologisch abbaubaren Copolymerisate können auch als Zusatz zu Flüssigwaschmitteln verwendet werden. Flüssigwaschmittel enthalten üblicherweise als Abmischkomponente flüssige oder auch feste Tenside, die in der Waschmittelformulierung löslich oder zumindest dispergierbar sind. Als Tenside kommen hierfür die Produkte in Betracht, die auch in pulverförmigen Waschmitteln eingesetzt werden sowie flüssige Polyalkylenoxide bzw. polyalkoxylierte Verbindungen.

Waschmittelformulierungen können außerdem als weitere Zusätze Korrosionsinhibitoren, wie Silikate, enthalten. Geeignete Silikate sind beispielsweise Natriumsilikat, Natriumdisilikat und Natriummetasilikat. Die Korrosionsinhibitoren können in Mengen bis zu 25 Gew.-% in der Wasch- und Reinigungsmittelformulierung enthalten sein. Weitere übliche Zusätze zu Wasch- und Reinigungsmitteln sind Bleichmittel, die in einer Menge bis zu 30 Gew.-% darin enthalten sein können. Geeignete Bleichmittel sind beispielsweise Perborate oder chlorabgebende Verbindungen, wie Chlorisocyanurate. Eine andere Gruppe von Additiven, die gegebenenfalls in Waschmitteln enthalten sein kann, sind Vergrauungsinhibitoren. Bekannte Stoffe dieser Art sind Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Ppropfpolymerisate von Vinylacetat auf Polyalkylenoxide eines Molekulargewichts von 1000 bis 15 000. Vergrauungsinhibitoren können in Mengen bis zu 5% in der Waschmittelformulierung enthalten sein. Weitere übliche Zusatzstoffe zu Waschmitteln, die gegebenenfalls darin enthalten sein können, sind optische Aufheller, Enzyme und Parfüm. Die pulverförmigen Waschmittel können außerdem noch bis zu 50 Gew.-% eines Stellmittels, wie Natriumsulfat, enthalten. Die Waschmittelformulierungen können wasserfrei sein bzw. geringe Mengen, z. B. bis zu 10 Gew.-% Wasser enthalten. Flüssigwaschmittel enthalten üblicherweise bis zu 80 Gew.-% Wasser. Übliche Waschmittelformulierungen sind beispielsweise detailliert in der DE-OS 35 14 364 beschrieben, auf die ausdrücklich hingewiesen wird.

Die oben beschriebenen biologisch abbaubaren Copolymerisate können sämtlichen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen zugesetzt werden. Die dafür angewendeten Mengen liegen zwischen 0,5 und 25, vorzugsweise zwischen 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung. Die zur Anwendung gelangenden Mengen an biologisch abbaubaren Copolymerisaten betragen in den allermeisten Fällen vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Wasch- und Reinigungsmittelmischung. Von besonderer Bedeutung ist der Einsatz der erfundungsgemäß zu verwendenden Additive in phosphatfreien und phosphatarmen Wasch- und Reinigungsmitteln. Die phosphatarmen Formulierungen enthalten bis höchstens 25 Gew.-% Pentanatriumtriphosphat oder Pyrophosphat. Aufgrund der biologischen Abbaubarkeit werden die erfundungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate in phosphatfreien Formulierungen eingesetzt.

Falls gewünscht, können die erfundungsgemäß zu verwendenden biologisch abbaubaren Copolymerisate zusammen mit biologisch nicht abbaubaren Copolymerisaten aus Acrylsäure und Maleinsäure bzw. Homopolymerisaten aus Acrylsäure in Waschmittelformulierungen eingesetzt werden. Die zuletzt genannten biologisch nicht abbaubaren Polymerisate sind bisher als Inkrustationsinhibitoren in Waschmittelformulierungen verwendet worden. Außer den bereits genannten Polymerisaten kommen auch Copolymerisate aus C₃- bis C₆-Mono- und Dicarbonsäuren oder Maleinsäureanhydrid und C₁- bis C₄-Alkylvinylethern in Betracht. Das Molekulargewicht der Homo- und Copolymerisate beträgt 1000 bis 100 000. Falls gewünscht, können diese Inkrustationsinhibitoren in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, neben den erfundungsgemäß zu verwendenden biologisch abbaubaren Copolymerisaten in Waschmitteln eingesetzt werden. Obwohl die bekannten Inkrustationsinhibitoren auf der Basis der oben angegebenen Polymerisate biologisch nicht abbaubar sind, können sie aber dennoch in Kläranlagen zusammen mit dem Belebtschlamm, an den sie adsorbiert werden, aus dem Abwasser entfernt werden. Die biologisch abbaubaren Copolymerisate können sowohl in Form der freien Säuren, in vollständig neutralisierter Form oder in partiell neutralisierter Form zu Waschmittelformulierungen zugesetzt werden.

Die in den Beispielen angegebenen K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 58—64 und 71—74 (1932) bestimmt. Dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$. Die Messungen wurden in allen Fällen am Natriumsalz

1) in wäßriger Lösung bei 25°C, einem pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration des Natriumsalzes von 1 Gew.-% vorgenommen.

Beispiele

5 Herstellung der biologisch abbaubaren Copolymerisate

Allgemeine Herstellvorschrift

In einem Reaktor aus Glas, der mit einem Rührer, Thermometer, Stickstoffeinleitung und 3 Zulaufgefäß 10 ausgestattet ist, von denen ein Zulaufgefäß heizbar und rührbar ist, werden jeweils 98 g (1 Mol) Maleinsäureanhydrid in 500 ml 4-molarer Natronlauge gelöst und auf eine Temperatur von 90°C erhitzt. Gleichzeitig werden in dem beheizbaren Zulaufgefäß 98 g (1 Mol) Maleinsäureanhydrid mit 0,1 g p-Toluolsulfonsäure und den in der Tabelle 1 jeweils angegebenen mehrwertigen Alkoholen versetzt und unter einer Stickstoffatmosphäre innerhalb von 0,5 bis 3,5 Stunden bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 120°C geschmolzen.

15 Die Copolymerisation wird bei einer Temperatur von 90°C innerhalb von 5 Stunden durchgeführt, indem man die in Tabelle 1 angegebene Mengen Natriumacrylat als 35%ige wäßrige Lösung, die Schmelze der Comonomeren (aus Maleinsäureanhydrid und mehrwertigen Alkohol und nicht reagiertem Maleinsäureanhydrid) und über einen Zeitraum von 6 Stunden, beginnend mit dem Monomerenzulauf, ebenfalls kontinuierlich 90 g 30%iges Wasserstoffperoxid in 100 ml Wasser zulaufen lässt. Man erhält eine viskose, wäßrige Lösung, die noch 1 Stunde nach Beendigung der Initiatorzugabe bei einer Temperatur von 90°C nachpolymerisiert wird. Die wäßrige Lösung wird nach dem Abkühlen mit 25%iger wäßriger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt. Die Einsatzstoffe, die K-Werte, der Restmaleinsäuregehalt und die Daten zur biologischen Abbaubarkeit der Copolymerisate sind in Tabelle 1 angegeben.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

5	Copolymer-Nr.	Herstellung des Comonomeren im Zulaufgefäß durch Umsetzung von 1 Mol MSA mit 0,25 Mol			Na-Acrylat	Maleinsäure (aus der Vorlage und dem Zulauf)	Comonomer	Copolymerisat K-Wert	Restgehalt an Maleinsäure [Gew.%]	Biologische Abbaubarkeit [%]
		Temperatur	Reaktionszeit	[°C]						
10				[h]	[Mol%]	[Mol%]	[Mol%]		[Gew.%]	[%]
	1	Ethylenglykol	60	0,5	63,1	31,6	5,3	35,7	0,18	79
15	2	Ethylenglykol	60	0,5	63,1	31,6	5,3	27,6	0,23	76
	3	Neopentylglykol	60	0,75	84,2	10,5	5,3	62,3	0,19	47
	4	Neopentylglykol	60	0,75	63,1	31,6	5,3	27,9	0,22	77
	5	Butandiol-1,4	60	0,75	63,1	31,6	5,3	25,6	0,23	79
20	6	Ethylendiamin	wurde separat hergest.		63,1	31,6	5,3	34,5	0,19	38
	7	Hexamethylendiamin	wurde separat hergest.		63,1	31,6	5,3	38,5	0,17	39
25	8	Diethylenglykol	100	1,0	63,1	31,6	5,3	22,4	0,15	81
	9	Tetraethylenglykol	100	1,0	63,1	31,6	5,3	15,7	0,18	84
	10	Diethylenglykol	100	1,0	63,1	31,6	5,3	17,3	0,17	81
30	11	Polyethylenglykol	90	2,0	63,1	31,6	5,3	30,4	0,30	62
	12	Polyethylenglykol	90	2,0	84,2	10,5	5,3	40,2	0,30	72
	13	Polyethylenglykol	90	2,3	63,1	31,6	5,3	28,5	0,34	69
35	14	Glycerin	80	3,0	74,8	21,0	4,2	67,8	0,19	41
	15	Glycerin	80	3,0	62,5	33,3	4,2	46,7	0,26	74
	16	Glycerin	80	3,0	62,5	33,3	4,2	36,3	0,34	78
40	Vergleich mit dem Stand der Technik									
	17	gemäß EP-PS 25 551: Na-Salz des Copolymerisats aus 70% Acrylsäure und 30% Maleinsäure							60,0	<10
45	18	Na-Salz des Homopolymerisats der Acrylsäure							100,0	<10

Die Copolymerivate 2, 9, 10 und 16 wurden zusätzlich in Gegenwart von 1 Gew.-% Mercaptoethanol, bezogen auf die dabei eingesetzten Monomeren, hergestellt.

Die Wirkungsweise der erfindungsgemäß in Wasch- und Reinigungsmitteln anzuwendenden biologisch abbaubaren Copolymerisate wird in den folgenden Beispielen erläutert. Die biologische Abbaubarkeit der Copolymerisate wurde nach DIN 38 142, Teile 24, Statischer Test (L 25), bestimmt.

Die Wirkung der biologisch abbaubaren Copolymerisate als Builder ergibt sich aufgrund der Eigenschaften dieser Polymerisate, Inkrustierungen auf dem Waschgut zu inhibieren, die Waschkraft der Waschmittel zu verstärken und die Vergrauung von weißem Testmaterial beim Waschen in Gegenwart von Schmutzgewebe zu vermindern.

Hierzu werden Testgewebe mehrfachen Wäschen in Waschmittelformulierungen mit den verschiedensten Buildergerüsten unterworfen, wobei die Waschmittelformulierungen einmal das gemäß Erfindung anzuwendende biologisch abbaubare Copolymerisat enthalten und zum Vergleich mit dem Stand der Technik ein bisher verwendetes Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäure. Die letzten drei Wäschen einer Serie wurden jeweils unter Zusatz von Standardschmutzgewebe durchgeführt. Die Weißgradverminderung des Testgewebes ist dabei ein Maß für die Vergrauung. Die Weißgradverhöhung des Schmutzgewebes ist ein Maß für die Waschkraft des angewendeten Waschmittels und wird als Prozent Remission photometrisch bestimmt.

Werte für die Inkrustierung erhält man, indem man das Polyester/Baumwolle-Mischgewebe bzw. das Baumwollfrottiegewebe nach dem Test verascht. Der Aschegehalt wird in Gewichtsprozent angegeben. Je wirksamer das im Waschmittel enthaltene Polymerisat ist, desto geringer ist der Aschegehalt des Testgewebes. Je nach Wirksamkeit des verwendeten Grundgerüsts des Waschmittels sind jeweils verschiedene Anwendungsmengen der erfindungsgemäß einzusetzenden biologisch abbaubaren Copolymerisate notwendig.

OS 37 16 543

Versuchsbedingungen

Gerät: Launder-0-Meter der Fa. Atlas, Chicago
Zahl der Waschzyklen: 20
Waschflotte: 250 ml, wobei das verwendete Wasser 4 mMol Härte pro Liter aufweist (Kalzium zu Magnesium gleich 4 : 1) 5
Waschdauer: 30 Min. bei 60°C (einschließlich Aufheizzeit)
Waschmitteldosierung: 8 g/l
Schmutzgewebe: 5 g Polyester (Lagernr. 655)
5 g Polyester/Baumwolle (Lagernr. 766)
5 g Baumwollfrottee (Lagernr. 295) 10
Prüfgewebe: 5 g WFK 10 D, 10 C und 20 D (Standardschmutzgewebe des Instituts für Wäschereiforschung Krefeld, Adlerstr. 44) bzw. EMPA 104 (Standardschmutzgewebe der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt, St. Gallen (CH)) (vgl. Tabelle) 15

Dieses Schmutzgewebe wurde jeweils im 18. bis 20. Waschzyklus zugegeben. Die in Tabelle 2 angegebenen Waschmittelformulierungen 1 bis 29 wurden hergestellt und untersucht.

Die photometrische Messung der Remission in % wurde im vorliegenden Falle am Elrepho 2000 (Datacolor) bei der Wellenlänge 460 nm gemessen (Barium-Primärweißstandard nach DIN 5033). 20

25

30

35

40

45

50

55

60

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle 2 – Waschmittelformulierungen 1 bis 9

Waschmittelkomponente	Zusammensetzung in Gewichtsteilen														OS	37	16	543
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14				
Tenside																		
Dodecylbenzolsulfonat (50%)	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkoholpolyglykolether (7 EO)	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
Seife	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Getüsstoffe																		
Pentanatriumtriposphat																		
Zeolith A	25					25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	20
Soda		15				12					10	10	10	10	10	10	10	10
NTA ¹⁾			5				5				5							
Na-Citrat			10				10			10			10					10
Na-Tartrat																		
Phosphonat ²⁾															2	2	1	
Silikate																		
Na-Disilikat	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Mg-Silikat	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Vergrauungsinhibitoren																		
Carboxymethylcellulose	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Bleichmittel																		
Na-Perborat	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Stellmittel																		
Natriumsulfat	47	22	32	42	37	45	10	17	12	12	20	8	3	11	19	29,5	20,5	

¹⁾ Tri-Natrium-Salz der Nitritotriessigsäure
²⁾ Dichlyentrimimpentamethylene phosphonat

Tabelle 3 — Flüssigwaschmittel (Zusammensetzung in Gewichtsteilen)

Waschmittelkomponente	18	19	20
Tenside			5
Dodecylbenzolsulfonat (50%)			10
C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkoholpolyglykolether (7 EO)	15	15	15
Isotridecanolpolyglykolether (8 EO)	15	15	15
Gerüststoffe			10
Nitrilotriessigsäure, Tri-Na-Salz		6	
Stabilisator			
Polypropylenglykol 600	2	2	2
Wasser	63	57	53

Die in Tabelle 2 und 3 angegebenen Waschmittelformulierungen wurden nach den oben angegebenen Untersuchungsmethoden getestet. Zum Vergleich mit dem Stand der Technik enthielten die Waschmittelformulierungen entweder kein Copolymerisat oder das Copolymerisat Nr. 17 (Copolymerisat gemäß EP-PS 25 551 aus Acrylsäure und Maleinsäure). Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen jeweils verwendeten Waschmittelformulierungen sowie die damit erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 4 bis 5 angegeben.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 4

Bei- spiel	Vergleichs- beispiel	Waschmittel- formulierung Nr.	Zusatz zur Waschmittel- formulierung		Gew.% Asche Baumwolle 222	Frottee 295	Waschkraft	
			Gew.Teile	Copolymer Nr.			% Remission des Schmutzgewebes	WFK 10 C
	1	1	0	—	0,50	3,6	55,6	28,4
1		1	5	1	0,52	2,8	58,8	41,2
2		1	5	3	0,36	2,9	61,4	41,7
3		1	5	7	0,34	2,9	55,3	32,0
	2	1	5	17	0,42	2,8	59,4	41,4
	3	2	0	—	0,81	2,7	63,9	37,8
4		2	5	3	0,45	1,2	67,6	47,2
	4	2	5	17	0,45	1,2	64,3	48,7
	5	3	0	—	4,6	6,4	55,2	39,5
5		3	5	7	3,0	5,1	60,2	43,3
6		3	5	17	2,7	4,9	64,2	46,2
7		4	0	—	0,40	3,7	55,3	30,5
6		4	5	8	0,33	3,2	57,2	34,9
8		4	5	17	0,33	2,4	64,1	45,0
9		5	0	—	0,26	1,5	62,2	36,7
7		5	5	13	0,26	1,0	64,2	50,8
10		5	5	17	0,25	0,99	63,5	46,9
11		6	0	—	0,42	3,4	56,5	32,4
8		6	5	12	0,31	2,8	59,2	42,9
12		6	5	17	0,24	1,4	58,2	46,6
					BW/PES 776			WFK 10 D
13		7	0	—	11,0	19,2	67	
14		7	5	17	5,64	16,1	67	
9		7	5	2	6,26	16,6	67	
15		8	0	—	2,48	11,1		
16		8	5	17	1,36	7,1		
10		8	5	4	1,24	7,5		
17		9	0	—	1,49	8,95	64,5	
18		9	5	17	0,55	3,95	67,4	
11		9	5	6	0,82	5,15	68,2	
19		10	0	—	3,10	11,4	64,5	
20		10	5	17	1,81	8,82	65,3	
12		10	5	8	1,78	9,75	68,6	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Beispiel	Vergleichs-beispiel	Waschmittel-formulierung Nr.	Zusatz zur Waschmittel- formulierung		% Asche Baumwolle Polyester 776	Frottee 295
			Gew. Teile	Copolymer Nr.		
13	21	11	0	—	4,0	11,44
	22	11	5	17	1,1	6,90
		11	5	2	1,6	6,75
	23	12	0	—	8,5	14,4
	24	12	4	17	2,0	10,3
14	25	12	4	18	3,8	12,5
		12	4	13	2,9	11,7
	26	13	0	—	1,2	4,12
	27	13	4	17	0,38	1,94
15		13	4	14	0,36	1,93
	28	14	0	—	1,11	6,45
	29	14	4	17	0,68	3,90
16		14	4	15	0,67	3,90
	30	15	0	—	3,52	8,05
	31	15	3	17	0,36	0,86
17		15	3	5	0,59	1,20
	32	16	0	—	3,75	11,1
	33	16	1,5	17	1,5	5,0
18		16	1,5	11	2,8	6,8
	34	17	0	—	2,35	9,64
	35	17	1,5	17	0,20	0,69
19		17	1,5	10	0,50	1,84
	36	2	0	—	1,18	4,63
	37	2	5	17	0,60	3,09
20		2	5	9	0,66	3,88
	38	2	0	—	1,07	1,82
	39	2	5	17	0,65	0,69
21		2	5	13	0,52	0,67

Tabelle 5

Beispiel	Vergleichs-beispiel	Waschmittel-formulierung Nr.	Zusatz zur Waschmittel-formulierung		Waschkraft % Remission Schmutzgewebe	
			Gew.-Teile	Copolymer Nr.	EMPA 104	WFK 20 D
22	40	18	0	—	25,6	56,6
	41	18	5	17	27,3	59,8
		18	5	1	27,9	60,3
	42	19	0	—	27,2	58,1
23	43	19	5	17	28,6	61,5
		19	5	3	31,8	62,3
	44	20	0	—	23,6	56,3
	45	20	5	17	26,6	57,6
24		20	5	8	25,4	59,2